

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format
 Display Selected Free

1. ☐ 1/5/1

009594542

WPI Acc No: 1993-288088/199336

XRAM Acc No: C93-128534

Cosmetic or dermatological compsn. comprising oil-water dispersion of fluorinated oil - in aq. soln. of polymer contg. polyvinyl alcohol units, giving solvent barrier film with flexibility and elasticity

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREAL)

Inventor: ARNAUD P; MELLUL M

Number of Countries: 020 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9316684	A1	19930902	WO 93FR204	A	19930226	199336 B
FR 2687932	A1	19930903	FR 922296	A	19920227	199346
EP 583459	A1	19940223	EP 93905440	A	19930226	199408
			WO 93FR204	A	19930226	
JP 6507422	W	19940825	JP 93514605	A	19930226	199438
			WO 93FR204	A	19930226	
EP 583459	B1	19960320	EP 93905440	A	19930226	199616
			WO 93FR204	A	19930226	
DE 69301877	E	19960425	DE 601877	A	19930226	199622
			EP 93905440	A	19930226	
			WO 93FR204	A	19930226	
ES 2086935	T3	19960701	EP 93905440	A	19930226	199633

Priority Applications (No Type Date): FR 922296 A 19920227

Cited Patents: 1. Jnl. Ref; DE 2052579; EP 196904; EP 360292; EP 390206; EP 422984; FR 2311564; FR 9115019; GB 2190393; JP 63107910; US 4059688; US 4514537; WO 9112793; WO 9311103

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9316684 A1 F 34 A61K-007/48

Designated States (National): CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

FR 2687932 A1 27 B01F-017/38

EP 583459 A1 F A61K-007/48 Based on patent WO 9316684

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL SE

JP 6507422 W 9 A61K-007/48 Based on patent WO 9316684

EP 583459 B1 F 26 A61K-007/48 Based on patent WO 9316684

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL SE

DE 69301877 E A61K-007/48 Based on patent EP 583459

Based on patent WO 9316684

ES 2086935 T3 A61K-007/48 Based on patent EP 583459

Abstract (Basic): WO 9316684 A

A cosmetic or dermatological compsn. is in the form of an O/W dispersion which forms a composite film by evaporation of the continuous aq. phase. It comprises a fluorinated oil dispersed in an aq. soln. of a water soluble polymer contg. 50-100 mole% of units of formula (I) and pref also 1-50 mole% of units of formula (II). R = H, Cl, F or the gp -O-(O)-R1 or OR1; and R1= 1-6C alkyl.

Prepn. of the compsn. is also claimed and comprises dissolving the polymer in water in amt. such that the viscosity does not exceed 10,000mPa.s, opt. adding conventional additives and dissolving 0.01-90

wt% (w.r.t. compsn.) of the fluorinated oil with vigorous stirring.

USE/ADVANTAGE - For applying to keratinic materials eg skin, hair, eyelashes, nails or lips, the compsn. acting as barrier w.r.t. solvents such as water. The compsn. gives films with improved flexibility and elasticity, as well as softer touch and pleasantness.

Dwg. 0/0

Title Terms: COSMETIC; DERMATOLOGY; COMPOSITION; COMPRISE; OIL; WATER;
DISPERSE; FLUORINATED; OIL; AQUEOUS; SOLUTION; POLYMER; CONTAIN;
POLYVINYL; ALCOHOL; UNIT; SOLVENT; BARRIER; FILM; FLEXIBLE; ELASTIC

Index Terms/Additional Words: COS

Derwent Class: A11; A14; A25; A26; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/48; B01F-017/38

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/043;

A61K-007/06; A61K-009/06; A61K-009/10; B01F-003/08; B01F-017/52

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

© 2002 The Dialog Corporation plc

特表平6-507422

第3部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)8月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I
A 6 1 K 7/48		9051-4C	
7/00	N	9164-4C	
	W	9164-4C	
	R	9164-4C	
	E	9164-4C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-514605
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)2月26日
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)10月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/FR93/00204
 (87) 国際公開番号 WO93/16684
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)9月2日
 (31) 優先権主張番号 92/02296
 (32) 優先日 1992年2月27日
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71) 出願人 ロレアル
 フランス国75008パリ、リュ・ロワイヤル
 14番
 (72) 発明者 アルノード、パスカル
 フランス国75009パリ、リュ・ドゥ・ロシ
 エシュアール72番
 (72) 発明者 メリュール、ミリアム
 フランス国94240レイ・レ・ローズ、ア
 レー・デュ・バルク・デ・ラ・ピエブル17
 番
 (74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 複合皮膜形成性水中油滴型分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物

(57) 【要約】

種々の下地、特にケラチン性下地の表面上に複合皮膜を形成し得る水中油滴型分散液形態の化粧用または皮膚科用組成物。該分散液は、次式(1)で表される繰返し単位を50~100モル%有するポリビニルアルコールまたはそのコポリマーから成る少なくとも1種の水溶性ポリマーの水溶液中に分散された含フッ素油を含有する:



請求の範囲

1. 通融水性相の腐食によって複合皮膜を形成し得る水中油濁型分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物において、

下記の繰返し単位 (I) を 50~100 モル% 有する少なくとも 1 種の水溶性ポリマーの水溶液中に分散された少なくとも 1 種のフッ素化油を含有することを特徴とする化粧品用または皮膚科用組成物：



2. 水溶性ポリマーが下記の繰返し単位 (II) を 1~50 モル% 有する請求項 1 記載の組成物：



〔式中、R は水素原子、塩素原子、フッ素原子または次式：



〔式中、R' はアルキル基、好ましくは炭素原子数 1~6 のアルキル基を示す〕で表される基または OR' (R' は前記と同意義) を示す〕

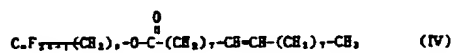
3. 水溶性ポリマーが 15,000~250,000、好ましくは 25,000~200,000 の分子量を有する請求項 1 または 2 記載の組成物。

4. 水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール/ビニルアセテートポリマーおよびポリビニルアルコール/エチレンポリマーから選択される請求項 1~3 いずれかに記載の組成物。

香族炭化水素残基を示し、該残基は随意に官能基化されていてもよく、および/または 2 価原子 (例えば、酸素原子または硫黄原子) または 3 価原子 (例えば、窒素原子) によって介在されていてもよく、

A は、y が 0 のときは共有結合を示し、y が 0 以外のときは 2 価または多価残基を示す〕。

10. 部分的にフッ素化された有機フッ素炭化水素化合物が次式 (IV) で表される化合物である請求項 9 記載の組成物：

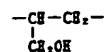


〔式中、n は 6 または 8 の数を示し、p は 1 または 2 の数を示す〕

11. 部分的にフッ素化された有機フッ素炭化水素化合物が次式 (V) で表される化合物である請求項 9 記載の組成物：



〔式中、[C₂H₄(OH)] は -CH₂-CHOH-CH₂- または次式：



で表される基を示し、

R₁ はパーフルオロ化 C₁~C₁₀ アルキル残基または該アルキル残基の混合残基を示し、

R₂ は直鎖状または分枝鎖状の C₁~C₁₂ アルキル残基、該残基の混合残基、C₁~C₁₀ アリール残基または C₁~C₁₂ アラルキル残基を示し、

n は 0~4 の数を示し、

X は硫黄原子または酸素原子を示し、

5. 水溶性ポリマーの含有量が、組成物の全重量に対して 0.5~40 重量%、好ましくは 0.75~20 重量% である請求項 1~4 いずれかに記載の組成物。

6. フッ素化油が、水素原子がフッ素原子によって部分的または完全に置換された随意に官能基化された炭素含有油またはフッ素シリコンである請求項 1~5 いずれかに記載の組成物。

7. フッ素化油が、部分的にフッ素化したパーフルオロ有機フッ素炭化水素化合物、パーフルオロエーテルおよびフルオロ炭化水素ポリエーテルから選択される請求項 6 記載の組成物。

8. パーフルオロ化した有機フッ素炭化水素化合物が、パーフルオロアルカン、パーフルオロシクロアルカン、パーフルオロポリシクロアルカン、パーフルオロ (アルキルシクロアルカン)、パーフルオロアレン、および少なくとも 1 個のヘテロ原子を有するパーフルオロ炭化水素から選択される請求項 7 記載の組成物。

9. 部分的にフッ素化したパーフルオロ有機フッ素炭化水素化合物が次式 (III) で表される化合物である請求項 7 記載の組成物：

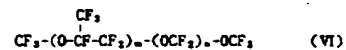


〔式中、x は 1、2 または 3 の数を示し、z は 0、1、2 または 3 の数を示し、y は 0 または 1 の数を示し、y と z は同時には 0 とならず、z が 0 のときは、y は 1 を示し、x は 2 または 3 を示し、RF は直鎖、分枝鎖または環状鎖を有する飽和または不飽和の脂肪族または芳香族フッ素炭化水素、好ましくは炭素原子数 6~20 のパーフルオロアルキル基を示し、該残基は随意に官能基化された鎖を有していてもよく、および/または 2 価原子 (例えば、酸素原子または硫黄原子) または 3 価原子 (例えば、窒素原子) によって介在されていてもよく、さらに、該残基は、水素原子または他のハロゲン原子によって置換されていてもよく (但し、フッ素原子以外のこれらの置換基のうちの 1 個よりも多くない置換基が 2 個の炭素原子に結合する)、

RH は直鎖、分枝鎖または環状鎖を有する飽和または不飽和の脂肪族または芳

x は 0 または 1 の数を示す)。

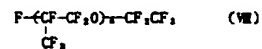
12. 官能基化パーフルオロポリエーテルが次式 (VI)~(IX) で表される化合物から選択される請求項 7 記載の組成物：



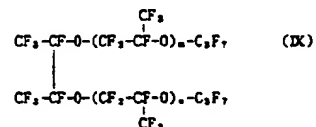
〔式中、m/n は 5~40 の値であり、平均分子量は 500 以上である〕



〔式中、p/q は 0.5~1.5 の値であり、平均分子量は 500 以上である〕



〔式中、n は 4~500 の整数を示す〕



〔式中、n と m は各々独立して 0~3 の整数を示す)。

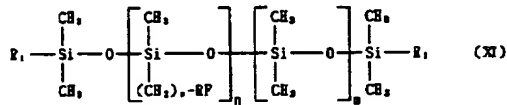
13. 官能基化パーフルオロポリエーテルが次式 (X) で表される化合物である請求項 7 記載の組成物：



〔式中、p/q は 0.5~1.5 の値を示し、R は -COOCH₃、-CH₂OH、-CH₂O-CH₂-CHOH-CH₂OH または -CH₂-(OCH₂-CH₂)、

-OH (tは1または2の数を示す)を示し、平均分子量は500以上である]

14. フッ素化シリコンが次式 (XI) で表される化合物である請求項6記載の組成物:



(式中、R₁は-CH₃、-OHまたは (C₆H₅)₂RFを示し、nは1~300の整数を示し、mは0~150の整数を示し、pは0~6の整数を示し、RFは炭素原子数1~9のパーフルオロアルキル基を示す)。

15. フッ素化油の含有量が、組成物の全重量に対して0.01~90重量%、好ましくは0.1~50重量%である請求項1~14いずれかに記載の組成物。

16. 水性ポリマーの水溶液が、以下の(a)~(f)から成る群から選択される少なくとも1種の他の皮膚形成性水性ポリマーを、分散液の全重量に対して0.01~50重量%、好ましくは0.05~40重量%含有する請求項1~15いずれかに記載の組成物:

- (a) ケラチン誘導体、例えばケラチン水解物およびスルホニクケラチン、
- (b) アンモニウム性、カチオン性、両性または非イオン性のキチンまたはキトサン誘導体、
- (c) セルロース誘導体、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびセルロースの4級化誘導体、
- (d) アクリルポリマー、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートおよびアクリルコポリマー、
- (e) ポリビニルピロリドンおよびビニルコポリマー、例えば、随意にモノエステル化またはモノアミド化されていてもよいメチルビニルエーテルと無水マレイ

明 細 書

複合皮膚形成性水中油滴型分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物

この発明の対象は、特定の基底 (substrate)、特にケラチン性の基底、例えば、皮膚、髪、まつ毛、眉毛、爪および唇等の表面上において、水等の溶剤に対する遮断層 (screen) として作用する複合皮膚を形成し得る水中油滴型分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物である。

より詳細には、この発明は、水性ポリマー、例えばポリビニルアルコールやそのコポリマー等の水溶液中にフッ素化油を含有する分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物に関する。

複合皮膚の調製には、化学的または物理的処理 (可溶化または分散) によって得られる皮膚の特性を改変する物質と皮膚形成性ポリマーとの結合が必要である。

化学的処理の場合、例えば、仏国特許出願第76,153,355号 (公告第2,311,564号) 明細書に記載のように、皮膚形成性ポリマーに直接結合される物質との予備反応によって複合皮膚が調製される。

物理的処理の場合、ケラチン性物質のような基底に塗布したときに皮膚を形成する水性相中に溶解するという意味において皮膚中に溶解し得る物質含有液を乾燥させることによって複合皮膚が形成されることが知られている。この種の物質としては、可塑剤、活性成分および水性着色剤が例示される。

さらに、皮膚調製中において、皮膚等の基底に塗布する前の水性相に分散させることによって取り込まれる水不溶性物質を含有する複合皮膚も知られている。この種の物質としては、増量剤、顔料および油のような親油性物質が例示される。

一方、複合皮膚を得るために、水性ポリマー、例えばポリビニルアルコールやそのコポリマーの水溶液中に、分散形態のフッ素化油を配合する技術は従来全く知られていない。

しかしながら、水性ポリマーの水溶液中にフッ素化油を分散させた分散液は

ン酸のコポリマーおよびビニルアセテートとクロトン酸とのコポリマー、および

(f) 天然ゴム、例えばアラビアゴム、グアーゴム、キサンタン誘導体およびカラヤゴム、アルジネート、カラジナン、グリコアミノグリカン、ヒアルロン酸およびその誘導体。

17. 分散体の粒径が0.2~50μm、好ましくは0.5~10μmである請求項1~16いずれかに記載の組成物。

18. 次の少なくとも1種の化粧品用成分を、組成物の全重量に対して0.01~30重量%含有する請求項1~17いずれかに記載の組成物:

湿潤剤、可塑剤、スリミング剤、防腐剤、興奮剤、生気回復剤、潤滑剤、緩和剤、着色剤、乳化油、フィルム形成性ポリマー、防腐剤、金属イオン封鎖剤、消泡剤、香料、着色剤、顔料、増量剤、pH調整剤。

19. 低分子量アルコールを0.01~20%含有する請求項1~18いずれかに記載の組成物。

20. ゲル、美容用パック、クリーム、アイライナー、マスカラ、水性ネールエナメル、含水ラッカー、唇保護ゲルまたは仮毛染め剤の形態を有する請求項1~18いずれかに記載の組成物。

21. 式 (I) で表される繰返し単位を50~100%有する水性ポリマーを、粘度が約10,000cPを越えない量で水に溶解させ、次いで、化粧品用または皮膚科用添加剤を随意に添加した後、得られた溶液中に少なくとも1種のフッ素化油を組成物の全重量に対して0.01~90重量%、好ましくは0.1~50重量%の割合で濃く攪拌しながら分散させることを含む、請求項1~20いずれかに記載の組成物の製造法。

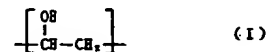
知られている。例えば、ヨーロッパ特許出願第360,292号明細書には、皮膚洗浄用エマルジョンが記載されているが、該エマルジョンは保護皮膚形成性物質を有していない。

本願の発明者は、該明細書に記載のエマルジョンから水分を室温で蒸発させることによって、均質皮膚が得られないことを確認した。

本願の発明者は種々の検討を重ねた結果、特定の種類の皮膚形成性ポリマーを選択することによって、皮膚中に取り込まれる物質、即ちフッ素化油が皮膚形成後は複合皮膚中に完全に分散された状態の複合皮膚を形成し得る水中油滴型分散液形態の組成物が得られることを究明したが、このことは全く予想外で驚くべきことである。

即ち、皮膚形成性ポリマーとしてポリビニルアルコールとそのコポリマーを選択することによって、品質と安定性の点で非常に満足すべき皮膚を形成し得る組成物が得られることが判明した。

この発明の対象は、下記の繰返し単位 (I) を50~100モル%有する少なくとも1種の水性ポリマーの水溶液中に分散された少なくとも1種のフッ素化油を含有することを特徴とする、連続水性相の蒸発によって複合皮膚を形成し得る水中油滴型分散液形態の化粧品用または皮膚科用組成物である:



このポリマーはポリビニルアルコールまたはそのコポリマーであってもよい。この種のポリマーを選択することによって、柔軟性や弾性の増加等の有利な特性を有するフッ素化油含有複合皮膚を得ることができる。

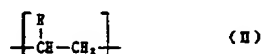
本発明による組成物から得られる皮膚は、その再分解速度を低下させることによって、水と接触したときに粘着性をより低下させる水に対して低い感受性を示す。

さらに、本発明による組成物から得られる皮膚は良好な触覚性を有し、フッ素化油の存在によって、より滑らかで心地よい触覚が皮膚に付与されることが判明した。

本発明による化粧用または皮膚科用組成物は美顔パック、スリミング (slimming) ゲル、保湿クリーム、ヘアセットゲル、アイライナー、着色されているよいマスカラ、水性ネールエナメル、含水ラッカー、唇保護ゲルまたは眉毛染め料の形態で使用に供してもよい。

本発明によってポリビニルアルコールを用いる場合、該アルコールはビニルポリアセテートのアルカリ加水分解によって調製してもよい。ビニルポリアセテートから誘導されるポリビニルアルコールは、加水分解度が98モル%またはそれ以上になったときに完全に加水分解される。

本発明によってポリビニルアルコールのコポリマーを用いる場合、該コポリマーは次式 (II) で表される繰返し単位を1~50モル%有する：



(式中、Rは水素原子、塩素原子、フッ素原子または次式：



(R'はアルキル基、好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基を示す) で表される基またはOR' (R'は前記と同意義) を示す)

本発明によって用いる水溶性ポリマーの一般的な配合量は、組成物の全重量に対して0.5~40重量%、好ましくは0.75~20重量%である。

本発明において用いるポリビニルアルコールおよびそのコポリマーの好ましい分子量は15,000~250,000、特に25,000~200,000である。

- (a) ケラチン誘導体、例えばケラチン水解物およびスルホニックケラチン、
- (b) アニオン性、カチオン性、両性または非イオン性のキチンまたはキトサン誘導体、
- (c) セルロース誘導体、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびセルロースの4級化誘導体、
- (d) アクリルポリマー例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレートおよびアクリルコポリマー、
- (e) ポリビニルピロリドンおよびビニルコポリマー、例えば、随意にモノエテル化またはモノアミド化されているよいメチルビニルエーテルと無水マレイン酸のコポリマーおよびビニルアセテートとクロトン酸とのコポリマー、および
- (f) 天然ゴム、例えばアラビアゴム、グアーゴム、キサンタン誘導体およびカラヤゴム、アルジネート、カラジナン、グリコアミノグリカン、ヒアルロン酸およびその誘導体。

これらの付加的な皮膚形成性水溶性ポリマーは、前記の式 (I) で表される繰返し単位を有する水溶性ポリマーと共に、フッ素化油が分散体として存在する複合皮膚のマトリックスを構成する。

本発明によれば、フッ素化油としては、随意に官能基化されているよい炭素含有油であって、その水素原子の一部もしくは全部がフッ素原子によって置換された含フッ素油、またはフッ素化シリコンを用いるのが好ましい。

「官能基化された (functionalized)」という用語は種々の有機基による置換を意味する。

この種の炭素含有油としては、部分的にフッ素化されたパーフルオロ化有機フッ素化炭化水素化合物、官能基化もしくは非官能基化パーフルオロポリエーテルおよびフルオロ炭化水素ポリエーテル並びにこれらの混合物が例示される。

パーフルオロ化有機フッ素化炭化水素化合物としては、下記の (i)~(iii) 群に示すものが例示される：

ポリビニルアルコールおよびポリビニルアルコール/ビニルアセテートコポリマーとしては下記 (a)~(e) のものが例示される：

- (a) ロン・ポーレンク (RHONE POULENC) 社の市販品「ロドビオール (RHODOVIOLE)」, 特に、部分的にアセチル化されたポリビニルアルコール (加水分解度：89%、分子量：103,000) である「ロドビオール25/140」、並びにポリビニルアルコール/ビニルアセテートコポリマーである「ロドビオール4/125p」および「ロドビオール25/145」、
- (b) ヘキスト (HOECHST) 社の市販品「モヴィオール (MOWIOL)」, 特に、部分的にアセチル化されたポリビニルアルコール (加水分解度：87.7%、分子量：127,000) である「モヴィオール40-88」および部分的にアセチル化されたポリビニルアルコール (加水分解度：87.7%、分子量：84,000) である「モヴィオール18-88」、
- (c) ヴァッカー (WACKER) 社の市販品である「ポリビオール (POLYVIOL)」,
- (d) クラライ (KURARAY) 社の市販品である「ポバール (POVAL)」,
- (e) エア・プロダクツ (AIR PRODUCTS) 社の市販品である「エアポール (AIRVOL)」.

ポリビニルアルコール/エチレンコポリマーとしては、ソルベイ (SOLVAY) 社の市販品「クラレーン (CLARENE)」が例示される。

前記の式 (II) においてRがフッ素原子またはOR'を示すポリビニルアルコールコポリマーは米国特許第2,499,097号およびヨーロッパ特許第140,325号各明細書に記載されている。

本発明の好ましい態様によれば、分散液形態の組成物は下記 (a)~(f) から成る群から選択される少なくとも1種の他の皮膚形成性水溶性ポリマーを、組成物の全重量に対して0.01~50重量%、好ましくは0.05~40重量%含有する。

- (i) パーフルオロアルカン、パーフルオロシクロアルカン、パーフルオロポリシクロアルカンおよびパーフルオロ (アルキルシクロアルカン) がこの群に属する。パーフルオロアルカンとしては、直鎖状のアルカン、例えば、パーフルオロオクタシクロアルカンおよびパーフルオロ (アルキルシクロアルカン) としては、ロン・ポーレンク社の市販品「フルテック (FLUTEC) PP5」(パーフルオロデカリン)、パーフルオロ (メチルデカリン)、およびパーフルオロ (C₁₀アルキルシクロヘキサン)、例えばパーフルオロ (ブチルシクロヘキサン) が挙げられる。パーフルオロポリシクロアルカンとしては、ビシクロ [3.3.1] ノナン誘導体、例えばトリメチルビシクロ [3.3.1] ノナン、アダマンタン誘導体、例えばジメチルアダマンタン、および水素化フェナントレンのパーフルオロ誘導体、例えばテトラコサフルオロテトラデカヒドロフェナントレンが挙げられる。

(ii) 芳香族パーフルオロ炭化水素 (パーフルオロアレネ)、例えばパーフルオロナフタレンやパーフルオロメチル-1-ナフタレンのようなナフタレンのパーフルオロ誘導体がこの群に属する。

(iii) 少なくとも1個のヘテロ原子を有する有機パーフルオロ炭化水素化合物がこの群に属し、例えばパーフルオロトリブチルアミンのようなパーフルオロ化第三アミン、またはアルキル基で置換された飽和複素環式化合物、例えば、パーフルオロ (ヘキシルテトラヒドロピラン) のようなパーフルオロ (アルキルテトラヒドロピラン)、パーフルオロ (ヘプテシルテトラヒドロフラン) およびパーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン) のようなパーフルオロ (アルキルテトラヒドロフラン)、およびパーフルオロ (N-ベンチルモルホリン) のようなモルホリン誘導体が挙げられる。

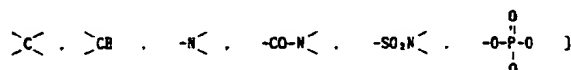
部分的にフッ素化された有機フルオロ炭化水素化合物としては次式 (III) で表される化合物が挙げられる：



〔式中、xは1、2または3の数を示し、zは0、1、2または3の数を示し、yは0または1の数を示し、yとzは同時には0とならず、xが0のときは、yは1を示し、xは2または3を示し、R Fは直鎖、分枝鎖または環状鎖を有する飽和または不飽和の脂肪族または芳香族フッ素置換基、好ましくは炭素原子数6〜20のパーフルオロアルキル基を示し、該置換基は任意に官能基化された鎖を有していてもよく、および/または2価原子（例えば、酸素原子または硫黄原子）または3価原子（例えば、窒素原子）によって介在されていてもよく、さらに、該置換基は、水素原子または他のハロゲン原子によって置換されていてもよく（但し、フッ素原子以外のこれらの置換基のうちの1個よりも多くない置換基が2個の炭素原子に結合する）、

R Hは直鎖、分枝鎖または環状鎖を有する飽和または不飽和の脂肪族または芳香族炭化水素置換基を示し、該置換基は任意に官能基化されていてもよく、および/または2価原子（例えば、酸素原子または硫黄原子）または3価原子（例えば、窒素原子）によって介在されていてもよく、

Aは以下に示す2価、3価または4価の置換基を示すか、または脂肪族もしくは芳香族の環状構造またはエチレン性不飽和結合を示す：



本発明において用いる「官能基化」という用語は、骨格構造に少なくとも1つの有機官能基、例えばアルコール官能基、チオール官能基、酸官能基、カルボニル官能基、スルホキシド官能基、エステル官能基、アミド官能基、アミン官能基またはホスフェート官能基が介在基、末端基または側基として置換導入されることを意味する。

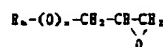
エチレン性不飽和結合としては次の結合が例示される：

で表される基または $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ を示し、R₁はパーフルオロ化C₁〜C₁₀アルキル基またはパーフルオロ化C₁〜C₁₀アルキル基の混合基を示し、R₂は直鎖状または分枝鎖状C₁〜C₁₀アルキル基、直鎖状または分枝鎖状C₁〜C₁₀アルキル基の混合基、C₆〜C₁₀アリール基またはC₇〜C₁₀アラルキル基を示し、nは0〜4の数を示し、Xは硫黄原子または酸素原子を示し、xは0または1の数を示す）

この種の化合物は、次式：



で表されるフッ素化合物および次式：



で表されるエポキシドを、塩基性触媒または酸性触媒の存在下で反応させることによって開環してもよい。後者としては、1-(2'-F-ヘキシルエチルチオ)-3-(2'-エチルヘキシルオキシ)-2-プロパノールが例示される。

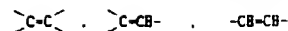
非官能基化パーフルオロポリエーテルとしては、下記(i)〜(iv)群に示す化合物が例示される：

(i) 次式 (VI) で表される化合物：



〔式中、m/nは5〜40の値であり、平均分子量は500以上、好ましくは1000〜10,000である〕

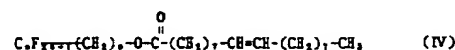
この種の化合物としては、モンテフルオス (MONTEFLUOS) 社から市販されている「ガルデン (GALDEN)」、「フォムブリン (FOMBLIN) Y」、「フォムブリン HC」および特に「フォムブリン HC 25」が例示され、これらの化合物は次式 (VII) で表される：



好ましくは、R Hは直鎖状または分枝鎖状のC₁〜C₁₀アルキル基、直鎖状または分枝鎖状のC₁〜C₁₀アルキル基の混合基、C₆〜C₁₀アリール基またはC₇〜C₁₀アラルキル基を示す。

好ましいR Fは炭素原子数4〜22のパーフルオロアルキル基である。

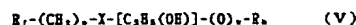
本発明において用いる部分的にフッ素置換された有機フルオロ炭化水素化合物としては、次式 (IV) で表される化合物であって、日本油脂社から市販されている「ノファブル (NOFABLE) FO」が例示される：



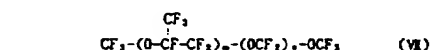
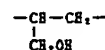
〔式中、nは6または8の数を示し、pは1または2の数を示す〕

パーフルオロカーボン基と炭化水素基を有する化合物としては、全炭素原子数が10〜30であって、炭化水素基の炭素原子数がパーフルオロカーボン基の炭素原子数の2倍もしくはそれよりも多い化合物が挙げられる（開昭63-002916号公報参照）。

同様に、フルオロ炭化水素としては仏国特許第9115019号明細に記載されている次式 (V) で表される化合物が例示される：



〔式中、[C₂H₄(OH)]は次式：



〔式中、m/nは20〜40の値であり、平均分子量は3200である〕

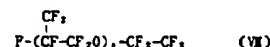
(ii) 次式 (VIII) で表される化合物：



〔式中、p/qは0.5〜1.5の値であり、平均分子量は500以上、好ましくは1000〜10,000である〕

この種の化合物としてはモンテフルオス社の市販品「フォムブリン Z」が例示される。

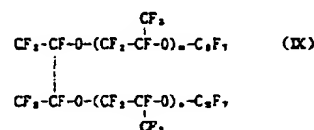
(iii) 次式 (IX) で表される化合物：



〔式中、nは4〜500の整数を示す〕

この種の化合物としては、デュポン・ドゥ・ヌムール (DUPONT DE NEMOURS) 社の市販品「クリトックス (KRYTOX)」が例示される。

(iv) 次式 (X) で表される化合物：



〔式中、nおよびmは0〜3の整数を示す〕

この種の化合物としては、ヘキスト社の市販品「ホスチネルト (HOSTINERT)」が例示される。

官能基化されたパーフルオロポリエーテルとしては次式 (X) で表される化合物が例示される：



〔式中、 p/q は0.5～1.5の値であり、 R は $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_t-\text{OH}$ (式中、 t は1または2の数を示す)を示し、平均分子量は500以上、好ましくは1,000～10,000である〕

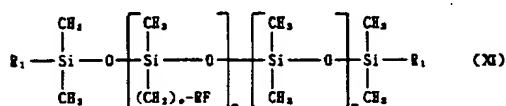
この種の化合物としては、モンテフルオス社の下記の市販品が例示される：

「フムプリン Z-DOL」(R ： $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、平均分子量：2,000)

「フムプリン Z-テトラオール」(R ： $-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、平均分子量：1,900)

「フムプリン Z-DOL-TX」(R ： $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_t\text{OH}$ 、 t ：1または2)

フッ素化シリコンとしては、次式 (XI) で表される化合物が例示される：



〔式中、 R_1 は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ または $(-\text{CH}_2)_n\text{RF}$ を示し、 n は1～300の整数を示し、 m は0～150の整数を示し、 p は0～8の整数を示し、 RF は炭素原子数1～9のパーフルオロアルキル基を示す〕

この種のフッ素化シリコンとしては信越社の市販品「FLE-100」、「X22819」、「X22820」、「X22821」および「X22822」、ドウ・コーニング (DOW CORNING) 社の市販品「FS1265」、お

よびジェネラル・エレクトリック (GENERAL ELECTRIC) 社の市販品「FF150」が例示される。

本発明によれば、フッ素化油の配合量は組成物の全重量に対して0.01～90重量%、好ましくは0.1～50重量%であり、前記の繰返し単位 (I) を有する水溶性ポリマー対フッ素化油の重量比は0.01～500であるのが好ましい。

本発明による組成物は、化粧品または皮膚料の分野で普通に使用されている少なくとも1種の添加剤、例えば、湿潤剤、特にポリヒドロキシル化合物を水性相中に含有していてもよい。

本発明による化粧品用組成物を塗布して得られる皮膚を可塑化するのに有用な例えば、グリセロール、ソルビトールまたはD-パンテノールを配合してもよい。その他の添加剤としては、スリミング剤、防曇剤、興奮剤、生気回復剤、潤色剤および緩衝剤等が例示される。これらの添加剤の好ましい配合量は、組成物の全重量に対して0.01～30重量%である。

本発明による化粧品用または皮膚料用組成物はさらに、濃化剤 (例えば、グッドリッチ (GOODRICH) 社の市販品「カルボポール (CARBOPOL)」)、乳化油、皮膚非形成性ポリマー、前記以外の皮膚形成性ポリマー、防腐剤、金属イオン封鎖剤、消泡剤、香料、着色剤、顔料、pH調整剤または増量剤を水性相中に含有していてもよい。

本発明による組成物は以下の方法によって調製してもよい。

前記の繰返し単位 (I) を有する水溶性ポリマーおよび任意の付加的な皮膚形成性ポリマーを、粘度が約10,000 mPa・sを越えないような割合で水に溶解させることによって水溶液をまず調製する。所望により、前述の添加剤またはその他の添加剤をこの段階で水溶液に添加してもよい。

上記のようにして調製した水溶液に、1種または2種以上のフッ素化油を前述の割合で、例えば、モリッツ (Moritz) 型またはライネリ (Rayneri) 型攪拌器を使用し、常法に従って、室温に近い温度において激しく攪拌しながら分散させる。

このようにして得られる本発明による組成物中の粒子の大きさは0.2～50 μm 、好ましくは0.5～10 μm の範囲内で変化するもよい。

本発明による皮膚形成性組成物を適当なケラチン性下地、例えば、均質薄層の皮膚、髪、まつ毛、眉毛、唇および爪等に塗布した後、連続相の水分を室温で蒸発させることによって、複合皮膚を得ることができる。着色剤や増量剤を配合しない場合、このようにして形成される皮膚は、含まれるフッ素化油の割合に応じた透明度を示す。乾燥状態の皮膚表面は完全に均一であって、粘着性はない。皮膚の乾燥後は、フッ素化油の分離はなく、該フッ素化油は皮膚中に小滴として分散された状態を維持し、置くべきことには、該小滴の粒径は、乾燥前の水性分散液中の粒径、即ち0.2～50 μm に實質上等しい。

本発明によって得られる皮膚形成性組成物から皮膚を形成させるための蒸発乾燥時間は、該組成物の性状に左右されるが、1～15分間、好ましくは2～10分間である。

本発明の好ましい態様によれば、分散液形態の組成物を低分子量アルコール、例えば、エタノールまたはイソプロパノールを0.01～20%添加することによって、皮膚形成を促進させることができる。

本発明を以下の実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

化粧品用および皮膚料用皮膚形成性組成物の調製例

下記の組成物は、まず最初に、ポリヒドロキシル化合物の水溶液にフッ素化油を、好ましく室温に近い温度で分散させ、次いで該分散液を所定の残余の配合成分と混合することによって調製した。

実施例A：ヘアスタイリングゲル

成分	配合量 (g)
カルボポール940	0.25
トリエタノールアミン	(a)
ポリビニルピロリドン/ビニルアセテートコポリマー ^(*)	1.00

水溶性ポリマー「モヴィオール40-88」	1.00
フッ素化油「フムプリンHC25」	1.00
エチルアルコール	10.0
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(**)

(a)系のpHを6.5にするのに十分量

(b)GAF社の市販品

(c)十分量

得られた組成物を髪に塗ったところ、皮膚が形成され、髪は自然なヘアスタイルに維持された。

実施例B：まつ毛用トリートメントゲル

成分	配合量 (g)
カルボポール940	1.40
トリエタノールアミン	(a)
水溶性ポリビニルアルコール/ビニルアセテートコポリマー ^(*)	2.30
フッ素化油「フムプリンHC25」	1.00
グリセロール	1.00
D-パンテノール	5.00
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(**)

(a)系のpHを6.5にするのに十分量

(b)ローン・ボーレンク社の市販品「ロドビオール4/125P」

(c)十分量

得られたゲル状組成物をまつ毛に塗ったところ、該組成物は急速に乾燥し、濃密な皮膚が形成性された。

実施例C：アイライナー

成分	配合量 (g)
----	---------

カルボボール941	0.20
トリエタノールアミン	(a)
ヒドロキシエチルセルロース	0.30
水溶性ポリマー「モヴィオール18-88」	1.00
フッ素化油「フムブリンHC25」	5.00
グリセロール	3.00
黒色酸化鉄	10.00
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)系のpHを6.5にするのに十分な量

(b)十分量

得られた組成物をまつ毛の高さのまぶたに塗ったところ、該組成物は急速に乾燥して均一なラインが形成された。

実施例D：美顔パック

成分	配合量(g)
ベントナイト	1.80
水溶性ポリマー「ロドビオール25/140」	8.90
水溶性ポリマー「ロドビオール4/125P」	8.90
フッ素化油「フムブリンHC25」	10.00
二酸化チタン	0.90
酸化鉄	0.25
エチルアルコール	5.00
防腐剤	十分量
香料	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)十分量

得られた組成物を顔に塗ったところ、約5分後に剥離可能な皮膚が形成された。

実施例E：スリミング用ゲル

成分	配合量(g)
水溶性ポリマー「ロドビオール25/140」	12.00
フッ素化油「フムブリンHC25」	7.50
フッ素化油「フムブリンZ-テトラオール」	2.50
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.05
カフェイン	3.00
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)十分量

得られた組成物を皮膚の被処理部位に塗ったところ、10分後に剥離可能な皮膚が形成された。

実施例F：美顔パック

成分	配合量(g)
ベントナイト	1.8
水溶性ポリマー「ロドビオール4/125P」	17.8
フッ素化油「フムブリンHC25」	0.5
二酸化チタン	0.9
酸化鉄	0.05
エチルアルコール	5.0
防腐剤	十分量
香料	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)十分量

得られた組成物を顔に塗ったところ、約5分後に剥離可能な皮膚が形成された。

実施例G：美顔パック

成分	配合量(g)
水溶性ポリマー「モヴィオール18-88」	1.00
フッ素化油 ^(*)	3.00
グリセロール	3.00
黒色酸化鉄	10.00
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)系のpHを6.5にするのに十分な量

(b)1-(2'-F-ヘキシルチオールチオ)3-(2'-エチルエキシルオキシ)-2-アロパノール

(c)十分量

得られた組成物をまつ毛の高さのまぶたに塗ったところ、均質な皮膚が形成され、該皮膚は急速に乾燥して均一なラインを描いた。

実施例J：唇保護用ゲル

成分	配合量(g)
水溶性ポリマー「ロドビオール25/145」	12
ヒドロキシプロピルメチルセルロース ^(*)	3
フッ素化油「フムブリンHC25」	0.5
p-バンテンノール	1
グリセロール	3
エチルアルコール	1
防腐剤	十分量
香料	十分量
水	100% ^(*)

(a)ドウ・ケミカル社の市販品「メトセルFGMスタンダード」

(b)十分量

得られた組成物を唇に塗ったところ、急速に乾燥して保護皮膚が形成された。

ベントナイト	1.80
水溶性ポリマー「ロドビオール25/140P」	8.90
水溶性ポリマー「ロドビオール4/125P」	8.90
フッ素化油「フルテックPP5」	5.00
二酸化チタン	0.90
酸化鉄	0.05
エチルアルコール	5.00
防腐剤	十分量
香料	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)十分量

得られた組成物を顔に塗ったところ、約5分後に剥離可能な皮膚が形成された。

実施例H：スリミング用ゲル

成分	配合量(g)
水溶性ポリマー「ロドビオール25/140P」	12.00
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	0.05
フッ素化油「フルテックPP5」	5.00
カフェイン	3.00
防腐剤	十分量
水	100.00 ^(*)

(a)ドウ・ケミカル社の市販品「メトセルF4Mスタンダード」

(b)十分量

実施例I：アイライナー

成分	配合量(g)
カルボボール941	0.20
トリエタノールアミン	(a)
ヒドロキシエチルセルロース	0.30

国際調査報告

International application No.
PCT/FR 92/00204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 5 A61K7/48; A61K7/00; A61K7/06; A61K7/043		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Machines documents searched (preliminary search performed by classification) relating to		
IPC 5 A61K		
Documents searched other than primary documents in the sense that such documents are updated by the State searched		
Excluded data have been searched during the international search (nature of data used and when possible, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A, 0 390 206 (AUSIMONT S.R.L.) 3 October 1990 see the whole document	1-21
Y	EP, A, 0 196 904 (AUSIMONT S.R.L.) 8 October 1986 see the whole document	1-21
Y	US, A, 4 059 688 (I.E. ROSENBERG ET AL.) 22 November 1977 see the whole document	1-21
Y	EP, A, 0 422 984 (YVES SAINT LAURENT PARFUMS) 17 April 1991 see the whole document	1-21
-/-		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of this C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of immediate relevance "E" documents which have been cited as prior art in the international search report "F" documents which have been cited as prior art in the international search report "G" documents which have been cited as prior art in the international search report "H" documents which have been cited as prior art in the international search report "I" documents which have been cited as prior art in the international search report "J" documents which have been cited as prior art in the international search report "K" documents which have been cited as prior art in the international search report "L" documents which have been cited as prior art in the international search report "M" documents which have been cited as prior art in the international search report "N" documents which have been cited as prior art in the international search report "O" documents which have been cited as prior art in the international search report "P" documents which have been cited as prior art in the international search report "Q" documents which have been cited as prior art in the international search report "R" documents which have been cited as prior art in the international search report "S" documents which have been cited as prior art in the international search report "T" documents which have been cited as prior art in the international search report "U" documents which have been cited as prior art in the international search report "V" documents which have been cited as prior art in the international search report "W" documents which have been cited as prior art in the international search report "X" documents which have been cited as prior art in the international search report "Y" documents which have been cited as prior art in the international search report "Z" documents which have been cited as prior art in the international search report		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 1993 (27.07.93)		06 August 1993 (06.08.93)
Name and mailing address of the ISA/EU European Patent Office		Authorised officer
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)		Telephone No.

国際調査報告

International application No.
PCT/FR 93/00204

C. (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A, 0 360 292 (AUSIMONT S.R.L.) 28 March 1990 cited in the application see the whole document	1-21
Y	NO, A, 9 312 793 (L'OREAL) 5 September 1991 see the whole document	1-21
Y	GB, A, 2 190 393 (L'OREAL) 18 November 1987 see the whole document	1-21
Y	FR, A, 2 311 564 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 17 December 1975 cited in the application see the whole document	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 349 (C-529) 20 September 1988 6 JP, A, 63 107 910 (SHIGECUO CO LTD) 12 May 1988 see abstract	1-21
A	US, A, 4 514 537 (R.J. CAVANAUGH ET AL.) 30 April 1985 see the whole document	1-21
E	NO, A, 9 311 103 (L'OREAL) 10 June 1992 cited in the application see the whole document 6 FR, A, 9 115 019	11
A	DE, A, 2 052 579 (BÜSCH, W.) 4 May 1972 see page 2 - page 4	11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

FR 9300204
SA 71062

This report lists the patent family members relating to the present document cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are to be compared to the European Patent Office EPO file no.
The European Patent Office is to be used for those parameters which are necessary for the purpose of information. 27/07/93

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A-0190206	03-10-90	AU-B- 624491 AU-A- 5247390 JP-A- 3095162 US-A- 5183589	11-06-92 04-10-90 19-04-91 02-02-93
EP-A-0196904	08-10-86	AU-B- 592553 AU-A- 5536286 CA-A- 1276561 DE-A- 3645675 JP-A- 61234928 US-A- 4803067	18-01-90 02-10-86 20-11-90 23-07-92 20-10-86 07-02-89
US-A-4059688	22-11-77	AU-B- 509510 BE-A- 856163 CA-A- 1072014 DE-A, B, C 2727848 FR-A- 2356412 GB-A- 1559935 JP-A- 53015436 LU-A- 77639 NL-A- 7707035 SE-A- 7707416	15-05-80 27-12-77 19-02-80 05-01-78 27-01-78 30-01-80 13-02-78 31-01-78 02-01-78 30-12-77
EP-A-0422984	17-04-91	FR-A- 2653125 CA-A- 2027516 JP-A- 3135906 US-A- 5183588	19-04-91 14-04-91 10-06-91 02-02-93
EP-A-0360292	28-03-90	AU-B- 612895 AU-A- 4152989 JP-A- 2174711 US-A- 5093023	18-07-91 29-03-90 06-07-90 03-03-92
WO-A-9112793	05-09-91	FR-A- 2459011 AU-B- 635630 AU-A- 7452491 EP-A- 0471054 JP-A- 4505469	06-09-91 25-03-93 18-09-91 19-02-92 24-09-92
GB-A-2190393	18-11-87	LU-A- 86430	16-12-87

For more details about this patent: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

国際調査報告

FR 9300204
SA 71062

This report lists the patent family members relating to the present document cited in the above-mentioned international search report.
The numbers are to be compared to the European Patent Office EPO file no.
The European Patent Office is to be used for those parameters which are necessary for the purpose of information. 27/07/93

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
GB-A-2190393		AU-B- 606867 AU-A- 7299887 BE-A- 1000998 CA-A- 1283608 CH-A- 672593 DE-A- 3716380 FR-A, B 2598613 JP-A- 62277312 NL-A- 8701175 US-A- 4880618	21-02-91 19-11-87 06-06-89 30-04-91 19-12-89 19-11-87 20-11-87 02-12-87 16-12-87 14-11-89
FR-A-2311564	17-12-76	US-A- 4066599 DE-A- 2623456 JP-A- 51144449 SE-A- 7605482	03-01-78 09-12-76 11-12-76 24-11-76
US-A-4514537	30-04-85	CA-A- 1245787 EP-A- 0152282 JP-A- 60192769	29-11-88 21-08-85 01-10-88
WO-A-9311103	10-06-93	FR-A- 2684668	11-06-93
DE-A-2052579	04-05-72	BE-A- 774484 CH-A- 1511071 FR-A- 2113219	28-04-72 21-08-72 23-06-72

For more details about this patent: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

A 61 K 7/00

7/032

7/043

7/13

9/107

47/30

識別記号

庁内整理番号

F I

J 9164-4C

9164-4C

9164-4C

8615-4C

P 7329-4C

D 7433-4C